

# Rare-earth metal permanent magnet and method for producing same

**Publication number:** CN1259754 (A)

**Publication date:** 2000-07-12

**Inventor(s):** TAKESHI NISHIYUCHI [JP]; FUMIAKI KIKUI [JP]

**Applicant(s):** SUMITOMO SPECIA METAL CO LTD [JP]

**Classification:**






- international: **H01F1/053; C22C38/00; H01F41/02; H01F1/032; C22C38/00; H01F41/02; (IPC1-7): H01J7/02; H01J41/02**

- European: H01F41/02B2

**Application number:** CN19991024967 19991217

**Priority number(s):** JP19980375728 19981217; JP19990051934 19990226;  
JP19990106027 19990414; JP19990181357 19990628;  
JP19990337841 19991129

**Also published as:**

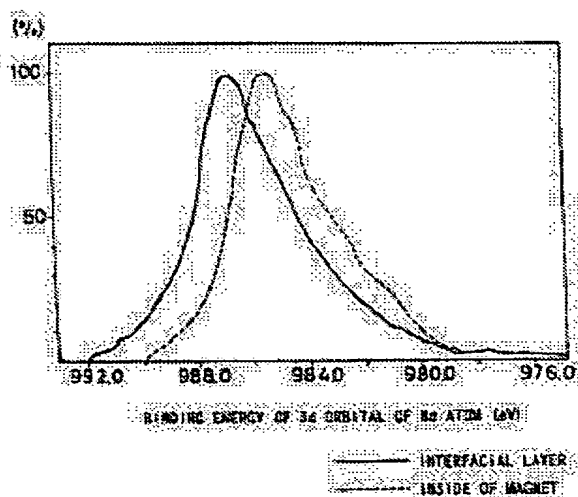
 CN1152407 (C)  
 EP1011112 (A2)  
 EP1011112 (A3)  
 US6326087 (B1)  
 JP2001076914 (A)

Abstract not available for CN 1259754 (A)

Abstract of corresponding document: **EP 1011112 (A2)**

A rare earth metal-based permanent magnet has a metal oxide film formed on the surface thereof by a sol-gel coating process. The rare earth metal-based permanent magnet is produced by forming a metal oxide film on the surface thereof by a sol-gel coating process. The metal oxide film is thin and dense. The adhesion of the film to the surface of the magnet is excellent. The film exhibits an excellent corrosion resistance. Typical examples of the metal oxide films are Al, Si, Ti and Zr oxide films. An interfacial layer with R (rare earth element) atom chemically bonded with a film forming metal atom through oxygen atom is formed between the metal oxide film and the entire surface of the magnet.

**FIG. 1**



Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

H01J 7/02

H01J 41/02

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99124967.4

[43]公开日 2000 年 7 月 12 日

[11]公开号 CN 1259754A

[22]申请日 1999.12.17 [21]申请号 99124967.4

[30]优先权

[32]1998.12.17JP [33]JP [31]375728/1998

[32]1999.2.26 [33]JP [31]51934/1999

[32]1999.4.14 [33]JP [31]106027/1999

[32]1999.6.28 [33]JP [31]181357/1999

[32]1999.11.29JP [33]JP [31]337841/1999

[71]申请人 住友特殊金属株式会社

地址 日本大阪

[72]发明人 西内武司 菊井文秋

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事  
务所

代理人 龙传红

权利要求书 2 页 说明书 23 页 附图页数 4 页

[54]发明名称 稀土金属永磁体及其生产方法

[57]摘要

一种稀土金属永磁体含有一种金属氧化膜,该氧化膜是通过涂覆溶胶凝胶的方法在该表面上形成的。该稀土金属永磁体是通过涂覆溶胶凝胶的方法在磁体的表面上形成金属氧化膜而生产的。该氧化膜薄并且致密。该氧化膜附着到磁体表面的附着力较强。该氧化膜具有极好的耐腐蚀性。金属氧化膜的典型实施例有 Al、Si、Ti 和 Zr 氧化膜。在该金属氧化膜和该磁体的整个表面之间形成一种界面层,该界面层具有通过氧原子与形成膜的金属原子化学键合的 R(稀土元素)原子。

ISSN 1008-4274

## 权 利 要 求 书

1、一种稀土金属永磁体，其含有通过涂覆溶胶凝胶的方法在该表面上形成的金属氧化膜。

2、依据权利要求 1 所述的稀土金属永磁体，其中所说的稀土金属永磁体是一种基于 R-Fe-B 的永磁体。

3、依据权利要求 1 所述的稀土金属永磁体，其中所说的稀土金属永磁体是一种基于 R-Fe-N 的永磁体。

4、依据权利要求 1 所述的稀土金属永磁体，其中所说的金属氧化膜是由包括从 Al、Si、Ti 和 Zr 氧化物中选择至少一种氧化物的金属氧化物组分形成的。

5、依据权利要求 1 所述的稀土金属永磁体，其中所说的金属氧化膜是非晶体的。

6、依据权利要求 1 所述的稀土金属永磁体，其中所说的金属氧化膜是包含碳 (C)。

7、依据权利要求 6 所述的稀土金属永磁体，其中所说的碳的含量在 50ppm 到 1,000ppm (wt/wt) 的范围内。

8、依据权利要求 1 所述的稀土金属永磁体，其中所说的金属氧化膜的厚度在  $0.01\mu\text{m}$  到  $5\mu\text{m}$  的范围内。

9、一种生产稀土金属永磁体的方法，其包括通过涂覆溶胶凝胶的方法在磁体的表面上形成金属氧化膜的步骤。

10、依据权利要求 9 所述的生产稀土金属永磁体的方法，其中所说的金属氧化膜是由包括从 Al、Si、Ti 和 Zr 氧化物中至少选择一种氧化物的金属氧化物组分形成的。

11、一种含有金属氧化膜的稀土金属永磁体，其中在所说的金属氧化膜和所说的磁体的整个表面之间所说的磁体含有一个界面层，该界面层中 R(稀土元素)原子通过氧原子与形成膜的金属原子化学键合。

12、依据权利要求 11 所述的稀土金属永磁体，其中所说的金属氧化膜是由包括从 Al、Si 和 Ti 氧化物中至少选择一种氧化物的金属氧化物组分形成的。

13、依据权利要求 11 所述的稀土金属永磁体，其中所说的界面层是通过涂覆溶胶凝胶的方法在磁体的表面上形成金属氧化膜而形成的。

14、一种生产稀土金属永磁体的方法，包括通过涂覆溶胶凝胶的方法在磁体的表面上形成金属氧化膜的步骤，由此在所说的金属氧化膜和所说的磁体的整个表面之间形成一种界面层，该界面层中 R（稀土元素）原子通过氧原子与形成膜的金属原子化学键合的。

15、依据权利要求 14 所述的生产稀土金属永磁体的方法，其中所说的金属氧化膜是由包括从 Al、Si 和 Ti 氧化物中选择至少一种氧化物的金属氧化物组分形成的。

# 说明书

## 稀土金属永磁体及其生产方法

本发明涉及一种具有薄且致密的金属氧化膜的稀土金属永磁体，该金属氧化膜表现出极强的耐腐蚀性，并且以极强的附着力形成在表面上，以及本发明还涉及一种生产这种稀土金属永磁体的方法，其成本低且对环境几乎没有影响。

稀土金属永磁体，比如基于 R-Fe-B 的永磁体（以基于 Nd-Fe-B 的永磁体为代表）和基于 R-Fe-N 的永磁体（以基于 Sm-Fe-N 的永磁体为代表），都是由资源丰富且廉价的材料制成，并且与基于 Sm-Co 的永磁体相比具有较强的磁特性。因此，尤其是基于 R-Fe-B 的永磁体目前广泛应用在各个领域中。

然而，稀土金属永磁体含有在大气中易于被氧化和腐蚀的 R。因此，当使用未进行任何表面处理的稀土金属永磁体时，由于少量的酸、碱或水的出现引起从表面开始腐蚀，以至产生锈蚀，由此使磁特性退化和消散。此外，如果锈蚀的磁体结合在设备中，比如磁电路中，则铁锈的散播有可能污染周围的部件或元件。

已经提出了多种方法，用于在上述磁体的表面上形成金属氧化膜作为耐腐蚀薄膜。

例如，在已公开的日本专利申请 No. 63-192216 中描述了一种通过在磁体的表面上涂敷 Al 化合物、Si 化合物或 Ti 化合物，并使这些化合物干燥以形成各种金属氧化膜的方法。

日本专利公告 No. 2-37081 中描述了一种形成 Si 氧化膜的方法，该方法在磁体的表面上涂敷醇化硅，然后加热醇化硅并使其分解。

在已公开的日本专利申请 No. 63-301506 中描述了一种方法，该方法包括涂敷一种包含有细微的无机颗粒 ( $\text{SiO}_2$ ) 的胶状溶液，然后加热并使该溶液凝固。

在已公开的日本专利申请 No. 63-168009 中描述了一种方法，该方法包括将 Ti 化合物淀积在磁体的表面上，然后在 700°C 的惰性气体环境中进行热处理。

近年来，在电子行业和仪表行业中尺寸方面的减少和缩小部件尺寸已有进展，在这些行业中就应用了稀土金属永磁体。与之对应的是，要求磁体本身在尺寸和成本方面都降低。为达到这一要求，必须以较高的尺寸精度（缩减膜厚并且要求薄膜具有极强的抗腐蚀性）进行磁体的表面处理，同时增加有效的空间和降

低成本。目前还必须考虑环境问题，必须考虑处理溶液和氧化膜本身对环境的影响。

然而，在已提出的常规方法中，这些是很难经得住时间的考验。

更具体地说，在已公开的日本专利申请 No. 63-192216 和日本专利公告 No. 2-37081 中描述的方法中，应用了化学上不稳定的金属化合物本身或仅在溶剂中稀释的这种化学上不稳定的金属化合物的溶液。由于这种原因，金属化合物在形成氧化膜的过程中可能脱水，由此在形成的金属氧化膜中可能产生小孔。这种过程还可能产生的问题是仅仅金属化合物之间彼此相互反应而形成膜，由此在该膜和磁体的表面之间的附着力就极小，由于该膜和磁体的表面之间的热膨胀系数不同，在加热后的冷却过程中就易于产生裂纹。因此，氧化膜的耐腐蚀性就不稳定，很难使用这种方法来形成薄的氧化膜。

在已公开的日本专利申请 No. 63-301506 中描述的方法中，由细微的无机颗粒形成的膜仅仅堆积在磁体的表面，因此并不能形成没有小孔的致密的膜，并且所形成的膜在磁体的表面上的附着力很小。

在已公开的日本专利申请 No. 63-168009 中描述的方法除了具有在已公开的日本专利申请 No. 63-192216 和日本专利公告 No. 2-37081 中描述的方法所具有的问题外，还具有的问题是必须在较高温度中进行热处理，由此可能导致磁体本身的磁特性退化，并且生产设备的尺寸大，导致成本增加，并且该方法不能应用在粘结磁体中，因为这种磁体加热不稳定。

因此，本发明的一个目的是提供一种具有薄且致密的金属氧化膜的稀土金属永磁体，该氧化膜具有极强的耐腐蚀性，并且以极强的附着力形成在表面上，并且本发明还涉及一种生产这种稀土金属永磁体的方法，其成本低且对环境几乎没有影响。

本发明人对上文所考虑的问题进行了各种研究，结果，他们发现通过在磁体的表面上涂覆溶胶凝胶 (sol-gel) 形成的金属氧化膜致密并且没有小孔，此外，它还能够有力地附着在磁体的表面上，因此，与常规的金属氧化膜相比，即使它的厚度很小它也具有极强的抗腐蚀性。

本发明是基于这样的知识实现的。为达到上述目的，依据本发明的第一方面和特征，提供一种稀土金属永磁体，通过涂覆溶胶凝胶的方法在其表面上形成金属氧化膜。

依据本发明的第二方面和特征, 除了上述第一特征之外, 该稀土金属永磁体是一种基于 R-Fe-B 的永磁体。

依据本发明的第三方面和特征, 除了上述第一特征之外, 该稀土金属永磁体是一种基于 R-Fe-N 的永磁体。

依据本发明的第四方面和特征, 除了上述第一特征之外, 该金属氧化膜是由包括从 Al、Si、Ti 和 Zr 氧化物中选择至少一种氧化物的金属氧化物组分形成的金属氧化膜。

依据本发明的第五方面和特征, 除了上述第一特征之外, 该金属氧化膜是非晶体的。

依据本发明的第六方面和特征, 除了上述第一特征之外, 该金属氧化膜包含碳 (C)。

依据本发明的第七方面和特征, 除了上述第六特征之外, 碳的含量在 50ppm 到 1,000ppm (wt/wt) 的范围内。

依据本发明的第八方面和特征, 除了上述第一特征之外, 该金属氧化膜的厚度在  $0.01\mu\text{m}$  到  $5\mu\text{m}$  的范围内。

依据本发明的第九方面和特征, 提供一种生产稀土金属永磁体的方法, 包括通过涂覆溶胶凝胶的方法在磁体的表面上形成金属氧化膜的步骤。

依据本发明的第十方面和特征, 除了上述第九特征之外, 该金属氧化膜是由包括从 Al、Si、Ti 和 Zr 氧化物中选择至少一种氧化物的金属氧化物组分形成的金属氧化膜。

依据本发明的第十一方面和特征, 提供一种具有金属氧化膜的稀土金属永磁体, 其中该磁体在金属氧化膜和该磁体的整个表面之间具有一种带有 R (稀土元素) 原子的界面层, 该 R 原子通过氧原子与形成膜的金属原子化学键合。

依据本发明的第十二方面和特征, 除了上述第十一特征之外, 该金属氧化膜是由包括从 Al、Si 和 Ti 氧化物中选择至少一种氧化物的金属氧化物组分形成的金属氧化膜。

依据本发明的第十三方面和特征, 除了上述第十一特征之外, 该界面层是通过涂覆溶胶凝胶的方法在磁体的表面上形成金属氧化膜而形成的。

依据本发明的第十四方面和特征, 提供一种生产稀土金属永磁体的方法, 包括通过涂覆溶胶凝胶的方法在磁体的表面上形成金属氧化膜的步骤, 由此在金

属氧化膜和磁体的整个表面之间形成一个界面层，该界面层包含通过氧原子与形成膜的金属原子化学键合的 R（稀土元素）原子。

依据本发明的第十五方面和特征，除了上述第十四特征之外，该金属氧化膜是由包括从 Al、Si 和 Ti 氧化物中选择至少一种氧化物的金属氧化物组分形成的金属氧化膜。

由于金属氧化膜具有上述特征，因此在磁体的表面上形成的金属氧化膜致密并且没有小孔，并且与磁体的表面具有极强的附着力。此外，即使该膜很薄它也具有足够的抗腐蚀性。因此，能够实现较高的尺寸精度，并且还能够在磁体的有效空间。

在其它方面，具有包括 Al 氧化物、Si 氧化物、Ti 氧化物以及类似的氧化物的一种金属氧化物组分在表面上形成的金属氧化膜的该稀土金属永磁体，在该氧化膜和磁体的整个表面之间具有一个界面层，该界面层含有通过氧原子与形成金属氧化膜的金属原子化学键合的 R 原子。因此，该氧化膜以极强的附着力附着到磁体的表面上。

由包括 Zr 氧化物的金属氧化物组分在表面上形成金属氧化膜的稀土金属永磁体具有极好的抗腐蚀性和极强的耐碱性。

由于具有上述特征，通过涂覆溶胶凝胶的方法形成金属氧化膜来生产磁体时，可以达到下面的效果：使用的大多数溶胶溶液都是由有机物质形成的，因此，只使用少量的水。因此，能够防止在形成氧化膜的过程中腐蚀磁体。氧化膜很薄，因此，在形成氧化膜过程中热处理步骤很快且彻底。因而该方法很简单。此外，能够在低温下形成该氧化膜。这样可以降低生产成本和简化生产方法，因而，只需较少的设备投资。该膜是由一种金属或多种金属和氧化物形成的，因此废液容易处理，这样就不会导致严重的环境问题。

结合附图，通过对下文的优选实施例的描述，本发明的上述以及其它目的、特征和优点就会清楚。

附图 1 所示为对在实施例 2 中生产的在具有铝（Al）氧化膜的磁体中的 Nd 原子的 3d 轨道函数的 XPS 测量结果；

附图 2 所示为对在实施例 6 中生产的在具有硅（Si）氧化膜的磁体中的 Nd 原子的 3d 轨道函数的 XPS 测量结果；

附图 3 所示为对在实施例 6 中生产的在具有硅（Si）氧化膜的磁体中的 Si



原子的 2p 轨函数的 XPS 测量结果;

附图 4 所示为对在实施例 8 中生产的在具有钛 (Ti) 氧化膜的磁体中的 Nd 原子的 3d 轨函数的 XPS 测量结果;

依据本发明的稀土金属永磁体具有通过涂覆溶胶凝胶的方法在磁体的表面上形成金属氧化膜的特征。

依据本发明通过涂覆溶胶凝胶的方法在磁体的表面上形成的金属氧化膜可以是由单一金属氧化物组分形成的一种金属氧化膜, 或是由两种或多种金属氧化物组分形成的一种金属复合氧化膜。

由单一金属氧化物组分形成的金属氧化膜的实施例是从 Al、Si、Ti、Mg 和 Ca 氧化物中形成的金属氧化膜, 即, Al 氧化膜 ( $\text{Al}_2\text{O}_x$  膜, 其中  $0 < x \leq 3$ )、Si 氧化膜 ( $\text{SiO}_x$  膜, 其中  $0 < x \leq 2$ )、Ti 氧化膜 ( $\text{TiO}_x$  膜, 其中  $0 < x \leq 2$ )、Mg 氧化膜 ( $\text{MgO}_x$  膜, 其中  $0 < x \leq 1$ ) 和 Ca 氧化膜 ( $\text{CaO}_x$  膜, 其中  $0 < x \leq 1$ )。考虑到每一种都具有极强的附着到磁体的表面上的附着力, 这些金属氧化膜都比较理想。此外, 对于 Al 氧化膜、Si 氧化膜和 Ti 氧化膜, 比较可取的是, 在通过涂覆溶胶凝胶的方法形成氧化膜的过程中制备的溶胶溶液相对稳定。特别是, 用来形成 Si 氧化膜的溶胶溶液与形成其它金属氧化膜的溶胶溶液相比极其稳定, 并且与由其它金属氧化物组分形成氧化膜相比它可以在低温下形成。因此, 可以降低对磁特性的影响。

本发明人已经发现金属氧化膜具有极强的附着到磁体的表面的附着力的特性, 这是他们通过对其注意到的事实的反复研究的结果, 即, 即使在相对较低的温度下, 包含在稀土金属永磁体中的稀土元素 (R) 对氧表现出较强的活性。更具体地说, 如果通过涂覆溶胶凝胶的方法在磁体的表面上形成由 Al 氧化物或类似的氧化物制成的金属氧化膜, 则 R 原子与来自作为氧化膜形成源的金属化合物中的氧原子或其它的氧原子反应, 以便 R 原子通过氧原子与金属氧化膜中的金属原子化学键合。通过涂覆溶胶凝胶的方法形成的氧化膜致密且没有小孔, 因此, 在磁体的整个表面上 R 原子都通过氧原子与金属氧化膜中的金属原子形成了化学键合。结果, 在氧化膜和磁体的整个表面之间形成了带有 R 原子的界面层, 该 R 原子通过氧原子与形成氧化膜的金属原子化学键合, 这就导致这样的特性: 氧化膜与磁体的表面的附着力很强, 不易于在氧化膜和磁体之间产生脱落和腐蚀。然而, 如果存在小孔, 则在小孔的区域没有形成界面层。因此, 小孔周围的附着力

自然很微弱，从小孔处开始脱落和腐蚀。即使当在磁体的表面出现由基本的 R 和 / 或 Fe 组成的氧化层时，或当在基于 R-Fe-N 的永磁体上出现氮化物层和 / 或氧化层时，并且在这样的层上形成界面层时，也能够形成这种特性。

由单一金属氧化物组分形成的氧化膜的另一实施例是 Zr 氧化物形成的氧化膜，即，Zr 氧化膜 ( $ZrO_x$ ，其中  $0 < x \leq 2$ )。Zr 氧化膜除了具有抗腐蚀性外还具有极强的抗碱性。因此，即使在使用大家注重的碱性清洗剂（替代对环境不好的基于氯的清洗剂）来清洗具有 Zr 氧化膜的磁体时，仍然不会损坏氧化膜，由此不会引起磁特性退化和锈蚀。

如果是由两种或多种金属氧化物组分形成的金属复合氧化膜，对于上文描述的情况比较理想，即氧化膜包括从 Al、Si、Ti 和 Zr 氧化物中选择的至少一种氧化物。更具体地说，包含 Al、Si 和 / 或 Ti 氧化物的氧化膜在下面这些方面比较理想，即具有极强的附着到磁体表面的附着力，并且形成氧化膜的溶胶溶液相对稳定。包含 Zr 氧化物的氧化膜除了具有抗腐蚀性外在抗碱性方面也比较理想。这种由两种或更多的金属氧化物组分形成的金属复合氧化膜的实施例有 Si-Al 复合氧化膜 ( $SiO_x \cdot Al_2O_y$  氧化膜，其中  $0 < x \leq 2$  和  $0 < y \leq 3$ )、Si-Ti 复合氧化膜 ( $SiO_x \cdot TiO_y$  氧化膜，其中  $0 < x \leq 2$  和  $0 < y \leq 2$ )、Si-Zr 复合氧化膜 ( $SiO_x \cdot ZrO_y$  氧化膜，其中  $0 < x \leq 2$  和  $0 < y \leq 2$ ) 以及类似的复合氧化膜。

通过涂覆溶胶凝胶的方法在磁体的表面上形成金属氧化膜的过程是通过如下的步骤实现的：将作为金属氧化膜形成源的金属化合物的聚合反应和 / 或水解反应产生的溶胶溶液涂敷到磁体的表面上，然后对磁体进行热处理。

使用的溶胶溶液可以是在有机溶剂中将作为金属氧化膜形成源的金属化合物、催化剂、稳定剂、水以及类似物混合而得到的一种溶液，由此由金属化合物的水解反应和 / 或聚合反应产生的胶体分散在溶液中。

可以作为金属氧化膜形成源使用的金属化合物包括金属醇盐、羧酸盐、螯形化合物和无机盐，其中金属醇盐比如甲醇盐、乙醇盐、丙醇盐和丁醇金属（包括其中至少一个烷氧基被烷基比如甲基、乙基或苯基等取代的金属醇盐），羧酸盐比如金属草酸盐、乙酸盐、辛酸盐和硬脂酸盐，螯形化合物比如金属乙酰丙酮化物等，无机盐比如金属硝酸盐和氯化物。这些化合物可以单独使用或组合使用。

如果考虑溶胶溶液的稳定性和成本，例如，在利用 Al 化合物形成 Al 氧化

膜的情况下, 比较理想的是, 使用具有包含 3 到 4 个碳原子的烷氧基原子团的醇盐(比如丙醇铝或丁醇铝)或羧酸盐(比如金属乙酸盐、辛酸盐)。在利用 Si 化合物形成 Si 氧化膜的情况下, 使用具有包含 1 到 3 个碳原子的烷氧基原子团的醇盐(比如 Si 的甲醇盐、乙醇盐和丙醇盐)是比较理想的。在利用 Ti 化合物形成 Ti 氧化膜的情况下, 使用具有包含 2 到 4 个碳原子的烷氧基原子团的醇盐(比如 Ti 的乙醇盐、丙醇盐和丁醇金属)是比较理想的。在利用 Zr 化合物形成 Zr 氧化膜的情况下, 使用具有包含 3 到 4 个碳原子的烷氧基原子团的醇盐(比如 Zr 的丙醇盐和丁醇金属)或羧酸盐(比如金属乙酸盐和辛酸盐)是比较理想的。

当金属复合物氧化膜是由两种或多种金属氧化物组分形成时, 可以以混合物的方式使用多种金属化合物。例如, 当形成 Si-Zr 复合氧化膜时, 可以采用 Si 化合物和 Zr 化合物的混合物。

金属复合化合物(比如金属复合醇盐)可以单独使用或以与金属化合物混合的形式使用。例如, 当形成 Si-Al 复合物氧化膜时, 可以采用 Si-Al 复合化合物比如具有 Si-O-Al 键和包含 1 到 4 个碳原子的烷氧基原子团的 Si-Al 复合醇盐(包括其中至少一个烷氧基被烷基比如甲基、乙基或苯基取代的 Si-Al 复合醇盐)。这种化合物的具体的例子如  $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{-Si-O-Al}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_3\text{-Si-O-Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  以及类似的化合物。

当采用多种金属化合物形成金属复合物氧化膜时, 金属化合物的混合比没有特别限制。然而, 当从 Al、Si 和 Ti 氧化物中选择至少一种金属氧化物组分和其它金属氧化物组分来形成氧化膜时, 将这些金属的化合物混合是比较理想的, 以便使得从包含在金属复合氧化膜中的 Al、Si 和 Ti 中选择至少一种金属的摩尔数与至少这一种金属和其它金属的总摩尔数的摩尔比率为 0.2 或更多。例如, 当形成 Si-Zr 复合氧化膜时, 比较理想的是将 Si 化合物和 Zr 化合物混合, 以便使得 Si 的摩尔数与包含在 Si-Zr 复合氧化膜中的 Si 和 Zr 的总摩尔数的摩尔比率( $\text{Si}/(\text{Si} + \text{Zr})$ )为 0.2 或更多。这种混合比例确保通过氧化膜中的 Si 原子在氧化膜和磁体的表面之间能够形成一种界面层, 由此使其具有较好的附着力, 并且通过 Zr 氧化物组分能够提高氧化膜的抗碱性。

以金属氧化物计在溶胶溶液中加入的金属化合物的比例在 0.1 wt% 到 20 wt% 的范围比较理想, 例如如果是 Si 化合物则以  $\text{SiO}_2$  计, 如果是 Si 化合物和 Zr 化

合物则以  $\text{SiO}_2 + \text{ZrO}_2$  计。然而，如果加入的比例低于 0.1 wt%，则可能要求反复多次地进行形成步骤，以便产生具有足够厚度的氧化膜。由于这个原因，可能影响生产率。在另一方面，如果加入的比例高于 20 wt%，则增加溶胶溶液的粘度，由于这个原因，可能很难形成氧化膜。

比如乙酸、硝酸、盐酸以及与之类似的酸都可以单独或者彼此之间两种或多种结合用作催化剂。加入酸的适当用量可以由在制备的溶胶溶液中的氢离子浓度来确定，比较理想的是加入酸，以便溶胶溶液的 PH 值在 1 到 7 之间。如果 PH 值低于 1 或超过 7，则不能控制制备溶胶溶液的水解反应和/或聚合反应以使其适合于形成氧化膜。

用于稳定溶胶溶液的稳定剂可以依据所使用的金属化合物的化学稳定性适当选择，但比较可取的化合物是与金属结合成的螯合物形成的化合物，如乙酰丙酮等  $\beta$ -二酮和乙酰乙酸乙酯等  $\beta$ -酮酯 ( $\beta$ -keto ester)。

例如，当使用  $\beta$ -二酮时，所加入的稳定剂用量的比较理想的摩尔比率（稳定剂/金属化合物）为 2 或更少。如果摩尔比率超过 2，则可能阻碍制备溶胶溶液的水解反应和/或聚合反应。

加入到溶胶溶液中的水可以直接补给到溶胶溶液中，或者，通过化学反应间接地补给水。例如，当使用乙醇作为溶剂时，由乙醇和碳酸的酯化反应产生的水可以补充到溶胶溶液中。也可以利用大气中的水蒸气的方法。当将水补给到溶胶溶液时，水/金属化合物的比较可取的摩尔比率为等于或小于 100。如果摩尔比率超过 100，则可能影响溶液的稳定性。

有机溶剂是一种能够均匀溶解所有金属化合物、催化剂、稳定剂和水（这些都是溶胶溶液的组分）的溶剂，以便能够将产生的胶体均匀地分散在溶胶溶液中。具体例子有以乙醇为代表的低级醇、以乙二醇单烷基醚为代表的烃醚醇、以乙二醇单烷基醚乙酸酯为代表的烃醚醇乙酸酯、以乙酸乙酯为代表的低级醇乙酸酯和以丙酮为代表的酮。在这些化合物中，从在热处理过程中的稳定性和成本方面看，单独或以混合的形式使用乙醇、异丙醇和丁醇等低级醇类化合物比较可取。

溶胶溶液的粘度取决于溶胶溶液的组分的组合，但通常比较理想的是低于 20cp。如果溶胶溶液的粘度超过 20cp，则很难形成均匀的氧化膜，并且在热处理过程中有可能产生裂纹。

制备溶胶溶液的时间和温度取决于包含在溶胶溶液中的各种组分的组合。

通常，制备时间是在 1 分钟到 72 小时之间，制备温度是在 0℃ 到 100℃ 的范围内。

如果需要的话，可以将细微的无机颗粒（比如 Al、Si、Ti 和 Zr 氧化物以及类似的氧化物的细微颗粒）分散在溶胶溶液中。

可以使用的将溶胶溶液涂敷到磁体的表面的方法包括浸涂法、喷涂法、旋涂法以及类似的方法。

在将溶胶溶液涂敷到磁体的表面后，对磁体进行热处理。热处理的温度至少应该达到能够蒸发有机溶剂的水平。例如，当使用乙醇作为有机溶剂时，应该达到乙醇的沸点温度，即 80℃。在另一方面，在烧结磁体例如基于 Nd-Fe-B 的磁体的情况下，如果热处理温度超过 450℃，则有可能引起磁体的磁特性变坏。因此，比较理想的热处理的温度是在 80℃ 到 450℃ 之间，但从在热处理后的冷却过程中最大限度地防止产生裂纹的角度看，温度在 80℃ 到 250℃ 之间更可取。在粘结磁体的情况下，必须考虑根据所应用的树脂的耐热温度来设置热处理的温度条件。例如，如果是采用由环氧树脂和聚酰胺树脂生产的粘结磁体，考虑到这种树脂的耐热温度，则比较理想的热处理的温度为 80℃ 到 200℃ 的范围内。通常，热处理时间为 1 分钟到 1 小时。

上文所述的热处理方法能够生产出基本包括具有较好的抗腐蚀性的非晶相的金属氧化膜。例如，在 Si-Al 复合氧化膜中，如果在氧化膜中富含 Si 组分，则其结构中包括大量的 Si-O-Si 键和大量的 Si-O-Al 键。如果在氧化膜中富含 Al 组分，则其结构中包括大量的 Al-O-Al 键和大量的 Si-O-Al 键。在氧化膜中的 Al 和 Si 组分的比例是由上文所述的金属化合物的混合比例确定的。

上文所述的方法能够确保所形成的金属氧化膜包含有来自金属化合物和稳定剂的碳（C）。碳（C）的保留确保容易生产出基本包括具有较好抗腐蚀性的非晶相的金属氧化膜。碳的比较理想的含量为 50ppm 到 1,000ppm (wt/wt)。如果碳（C）的含量低于 50ppm，则在某些情况下可能产生裂纹。另一方面，如果碳的含量超过 1,000ppm，则氧化膜的致密度有可能不够。

依据本发明的稀土金属永磁体，其具有通过溶胶凝胶涂覆方法在其表面形成的金属氧化膜。所形成的氧化膜本身是致密的，并且没有小孔，此外氧化膜附着到磁体的表面的附着力较强。因此，如果氧化膜的厚度等于或大于 0.01 μm，具有足够的抗腐蚀性。依据本发明，可以生产的氧化膜的厚度的上限不受限制，

但是, 从基于缩减磁体本身的尺寸的需要方面考虑, 适合于实际应用的厚度应该等于或小于  $5\mu\text{m}$ , 比较可取的是  $3\mu\text{m}$ .

如果需要的话, 将溶胶溶液涂敷到磁体的表面和随后的热处理步骤当然可以反复进行多次.

当由包括 Al、Si、Ti 氧化物以及类似的氧化物中的至少一种金属氧化物组分生成的氧化膜形成在磁体的表面上时, 例如, 通过 X-射线光电子光谱计 (XPS) 或类似的仪器, 可以确认在氧化膜和磁体的表面之间存在含有 R 原子的界面层, 该 R 原子通过氧原子与形成金属氧化膜的金属原子化学键合. 在界面层中, R 原子通过氧原子与形成金属氧化膜的金属原子化学键合, 因此, R 原子向高能量侧的 3d 轨道函数的结合能移位 (化学移位) 为 0.5 eV 或更高. 因此比较容易判别是否存在界面层.

依据本发明, 进一步的膜形成在金属氧化膜上. 通过采用这样的结构, 可以增强和改良金属氧化膜的特性, 并且能够提供进一步的功能.

依据本发明, 在稀土金属永磁体中所采用的稀土元素 (R), 比较理想的是从下述元素中选择的至少一种元素: Nd、Pr、Dy、Ho、Tb 和 Sm, 以及从 La、Ce、Gd、Er、Eu、Tm、Yb、Lu 和 Y 中选择的至少一种元素.

通常, 一种稀土元素 (R) 足够了, 但从实用的观点看, 为提高利用率可以采用两种或多种稀土元素 (R) 的混合 (比如含钕混合稀土和钕镨混合物以及类似的混合物).

如果在基于 R-Fe-B 的永磁体中的 R 的含量低于 10 at%, 则晶体结构为与  $\alpha$ -Fe 相同的立方晶体结构, 由于这个原因, 不能提供较强的磁特性, 尤其是高矫顽力 ( $H_cJ$ ). 在另一方面, 如果 R 的含量超过 30 at%, 则增加了富 R 的非磁相的含量, 并且减少了剩余磁通密度 ( $B_r$ ), 因此不能生产具有较好的磁特性的永磁体. 因此, 比较理想的 R 的含量是在 10 at% 到 30 at% 的范围内.

如果 Fe 的含量低于 65 at%, 则将减少剩余磁通密度 ( $B_r$ ). 如果 Fe 的含量超过 80 at%, 则不能提供高矫顽力 ( $H_cJ$ ). 因此, 比较理想的 Fe 的含量是在 65 at% 到 80 at% 的范围内.

通过用 Co 替换 Fe 的一部分, 可以改善温度特性而不降低所生产的磁体的磁特性. 然而, 如果替代 Fe 的 Co 超过 Fe 的 20%, 则磁特性会变坏, 因此, 这种含量是不可取的. 如果替代 Fe 的 Co 的含量在 5 at% 到 15 at% 之间, 与没有

用 Co 替代 Fe 的情况相比, 增加了剩余磁通密度 ( $B_r$ ), 因此, 为提供较高的剩余磁通密度这种含量比较理想。

如果 B 的含量低于 2 at%, 则以菱面体结构为主相, 因此, 不能提供高矫顽力 ( $H_cJ$ )。如果 B 的含量超过 28 at%, 则增加富 B 非磁相的含量, 并且减少剩余磁通密度 ( $B_r$ ), 因此不能生产具有较好的磁特性的永磁体。因此, 比较理想的 B 的含量是在 2 at% 到 28 at% 的范围内。

为提高磁体的生产效率并降低生产成本, 在磁体中可包含总量为 2.0 wt% 或更少的 P 和 2.0 wt% 或更少的 S 中的至少一种。此外, 可以通过用 30 wt% 或更少的 C 替代 B 的一部分来改善磁体的耐腐蚀性。

此外, 对于提高矫顽力和退磁曲线的矩形性, 以及提高磁体的生产效率和降低生产成本的方面, 加入至少下述一种元素是有效的: Al、Ti、V、Cr、Mn、Bi、Nb、Ta、Mo、W、Sb、Ge、Sn、Zr、Ni、Si、Zn、Hf 和 Ga。为确保最大磁能积  $(BH)_{max}$  为等于或大于  $159 \text{ KJ/m}^3$ , 要求剩余磁通密度 ( $B_r$ ) 至少为 0.9T 或更多些。因此, 加入的至少一种元素的比较理想的量是在符合这种条件的范围内。

必须注意的是, 除 R、Fe 和 B 之外, 用于工业生产的基于 R-Fe-B 的永磁体中不可避免地包含有杂质。

在依据本发明的基于 R-Fe-B 的永磁体之中, 烧结磁体包括有作为主相的平均结晶粒度在  $1 \mu\text{m}$  到  $80 \mu\text{m}$  的四方晶构的化合物, 并且还进一步包括体积含量为 1% 到 50% 的非磁相, 该烧结磁体具有等于或大于  $80 \text{ KA/m}$  的高矫顽力  $H_cJ$ 、大于 0.4T 的剩余磁通密度  $B_r$  以及等于或大于  $80 \text{ KJ/m}^3$  的最大磁能积  $(BH)_{max}$ 。在这种情况下,  $(BH)_{max}$  的最大值可达到  $199 \text{ KJ/m}^3$  或更大。

此外, 除了上文所描述的外, 基于 R-Fe-B 的永磁体的例子还有如: 在已公开的日本专利申请 No. 9-92515 中描述的基于各向异性的 R-Fe-B 的粘结磁体, 在已公开的日本专利申请 No. 8-203714 中描述的具有软磁相 (例如,  $\alpha\text{-Fe}$  和  $\text{Fe}_3\text{B}$ ) 和硬磁相 ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ) 的基于 Nd-Fe-B 的纳米级复合磁体, 通过应用熔体骤冷法 (常规地广泛地应用的一种方法) 制得的基于各向同性的 Nd-Fe-B 的磁粉 (例如, 由 MQI Co. 制造的 MQP-B (商品名称)) 生产出的粘结磁体, 以及类似的磁体。在应用粘合剂比如环氧树脂使其形成预定的形状后采用这些磁体中的任何一种。

基于 R-Fe-N 的永磁体的一个例子有, 日本专利公告 No. 5-82041 中描述的永磁体:  $(\text{Fe}_{1-x}\text{R}_x)_{1-y}\text{N}_y$  (其中  $0.07 \leq x \leq 0.3$  和  $0.001 \leq y \leq 0.2$ )。

应用烧结磁体进行下面的试验(此后指磁体试验件), 该烧结磁体的成分为 17Nd-1Pr-75Fe-7B 并且尺寸为  $23\text{mm} \times 10\text{mm} \times 6\text{mm}$ , 按照如下的方法生产: 将公知的铸锭研磨成粉, 然后对所研磨的材料进行压制、烧结、热处理和表面加工, 例如, 按照在美国专利 No. 4, 770, 723 中描述的方法。在下文的试验中, 金属氧化膜的厚度通过利用电子显微镜来观测氧化膜的断面来测量。应用辉光放电质谱仪来测量金属氧化膜的碳(C)的含量。应用 X-射线衍射仪来分析金属氧化膜的结构。

虽然下面要描述的实施例应用在烧结磁体中, 但本发明并不局限于将其应用在烧结磁体中, 而是也可以应用在粘结磁体中。

### 实施例 1 至 3

在表 2 所示的组分、粘度和 PH 值的条件下, 用表 1 所示的 Al 化合物、催化剂、稳定剂、有机溶剂和水制备溶胶溶液。以表 3 所示的拉晶速率通过浸涂方法将该溶胶溶液涂敷到磁体试验件上, 对该磁体试验件的表面已通过喷丸处理进行清理和利用溶剂进行去油脂清洗。然后, 按照如表 3 所示的条件对磁体试验件进行热处理以在磁体试验件的表面上形成 Al 氧化膜。

所形成的 Al 氧化膜的厚度 ( $\text{Al}_2\text{O}_x$  氧化膜, 其中  $0 < x \leq 3$ ) 和在该氧化膜中 C 的含量如表 4 所示。Nd 原子向高能量侧的 3d 轨道函数的化学移位(由 XPS 确定)如表 4 所示, 在实施例 2 中形成的具有 Al 氧化膜的磁体的 XPS 测量结果如附图 1 所示。在真空度为  $10^{-6}$  Pa 或更小、加速电压为 8 kv、电流为 30 mA 和 976 eV 到 992 eV 的范围内的条件下, 利用用作 X-射线的  $\text{MgK}\alpha$  并且利用 ESCA-850 (Shimadzu 公司生产的) 进行 XPS 测量。在加速电压为 2 kv、电流为 20 mA 时进行 Ar 离子蚀刻(带有射束扫描), 在光谱中获得化学移位的峰值的位置, 同时旋转样件, 然后测量在界面层和磁体中的 Nd 原子的 3d 轨道函数的光电子谱。

通过使用 X-射线衍射方法分析所形成的 Al 氧化膜的结构, 结果, 该氧化膜为非晶体的。通过使用电子显微镜观测(放大倍率为  $\times 1,000$ ) Al 氧化膜的表面, 结果发现该氧化膜致密并且没有小孔。



表 1

	Al 化合物	催化剂	稳定剂	有机溶剂
实施例 1	异丙醇铝	硝酸	乙酰丙酮	乙醇
实施例 2	丁醇铝	乙酸	乙酰乙酸乙酯	乙醇+IPA
实施例 3	丁醇铝	盐酸	不加入	2-甲氧基乙醇

IPA: 异丙醇

表 2

	Al 化合物的比例 (wt%, 以 $Al_2O_3$ 计)	摩尔比率			粘度 (cp)	PH
		催化剂 / Al 化合物	稳定剂 / Al 化合物	水 / Al 化合物		
实施例 1	8	0.001	1.5	3	3.6	3.1
实施例 2	5	2	1	1	2.4	3.9
实施例 3	1	0.005	0	0(*)	1.5	2.4

(\*)：利用大气中的水蒸汽

表 3

	提拉速率 (cm/min)	热处理
实施例 1	1	240℃ x 20 分钟
实施例 2	3	200℃ x 30 分钟
实施例 3	10	175℃ x 60 分钟

表 4

	氧化膜厚度 ( $\mu m$ )	氧化膜中 C 含量 (ppm)	$Nd_{3d}$ 的化学移位 (ev)
实施例 1	0.3	150	1.2
实施例 2	0.5	220	1.4
实施例 3	0.8	340	1.1

对含有由此形成的 Al 氧化膜的磁体进行抗腐蚀加速试验, 在该试验中, 将其放置在温度为 60℃ 和相对湿度为 90 % 的高温/高湿度的条件下经过 250 小时。在表 5 中所示为试验前后的磁特性和试验后的外观性能的变化。在含有由此形成的 Al 氧化膜的磁体中, 氧化膜本身致密并且没有小孔。在该氧化膜和磁体的整个表面之间形成一种具有 Nd 原子的界面层, 该 Nd 原子通过氧原子与形成 Al 氧化膜的 Al 原子化学键合, 因此, 氧化膜附着到磁体的表面的附着力较好, 在试验之后, 氧化膜没有脱落。因此, 如表 5 所示, 即使在上述恶劣的条件下磁特性和外观性能两者几乎都没有下降, 足够达到所要求的抗腐蚀性能。

表 5

	抗腐蚀试验之前			抗腐蚀试验之后			试验后的外观
	Br (T)	HcJ (kA/m)	(BH) max (KJ/m <sup>3</sup> )	Br (T)	HcJ (kA/m)	(BH) max (KJ/m <sup>3</sup> )	
实施例 1	1. 14	1322	243	1. 13	1298	236	不变
实施例 2	1. 14	1314	242	1. 11	1282	233	不变
实施例 3	1. 13	1322	242	1. 12	1314	237	不变
对比例 1	1. 14	1314	242	1. 07	1258	224	局部锈蚀
对比例 2	1. 13	1330	243	1. 05	1242	217	完全锈蚀

对比例=对比实施例

#### 对比实施例 1

对磁体试验件的表面通过喷丸处理和使用溶剂进行去油脂实现清洗, 然后, 将磁体试验件浸没在 4-乙酰基-3-丁烯氧基-二-异丙氧基铝中, 并将其在室温下放置 2 小时, 由此在磁体试验件的表面形成厚度为 0.5 μm 的 Al 氧化膜。通过电子显微镜观测 (放大倍率为 × 1, 000) 所形成的 Al 氧化膜的表面, 结果发现具有大量的直径为几个 μm 的小孔。

在与实施例 1 至 3 相同的条件下, 对含有由此形成的 Al 氧化膜的磁体进行抗腐蚀加速试验。其结果如表 5 所示。结果, 可以看到含有 Al 氧化膜的磁体在磁特性和外观特性方面并不满足所要求的抗腐蚀性能。

## 对比实施例 2

在与实施例 1 至 3 相同的条件下, 对磁体试验件进行抗腐蚀试验。其结果如表 5 所示。结果, 可以看到在磁特性和外观方面, 磁体试验件并不满足所要求的抗腐蚀性。

## 实施例 4 至 6

在表 7 所示的组分、粘度和 PH 值的条件下, 用表 6 所示的 Si 化合物、催化剂、有机溶剂和水制备溶胶溶液。按照表 8 中所示的提拉速率通过浸涂方法将该溶胶溶液涂敷到磁体试验件上, 该磁体试验件的表面已通过喷丸处理和使用溶剂进行去油进行清洗过。然后, 按照如表 8 所示的条件, 对磁体试验件进行热处理以在磁体试验件的表面上形成 Si 氧化膜。

表 9 所示为所形成的 Si 氧化膜的厚度 ( $\text{SiO}_x$  氧化膜, 其中  $0 < x \leq 2$ ) 和在该氧化膜中 C 的含量。Nd 原子向高能量侧的 3d 轨道函数的化学移位 (由 XPS 确定) 如表 9 所示, 在实施例 6 中形成的含有 Si 氧化膜的磁体的 XPS 测量结果如附图 2 所示。与在实施例 1 到 3 中相同的方式进行 XPS 测量。Si 原子的 2p 轨道函数的 XPS 测量结果如附图 3 所示, 该结果说明磁体具有一种带有 Si 原子的界面层, 在 Si 氧化膜中该 Si 原子通过氧原子与 Nd 原子化学键合。以与 Nd 原子的 3d 轨道函数的测量相同的方式进行该测量, 并且测量范围为 94 eV 到 110 eV。

通过使用 X-射线衍射方法分析所形成的 Si 氧化膜的结构, 结果该氧化膜为非晶体的。通过使用电子显微镜观测 (放大倍率为  $\times 1,000$ ) Si 氧化膜的表面, 结果发现该氧化膜致密并且没有小孔。

表 6

	Si 化合物	催化剂	有机溶剂
实施例 4	四甲氧基硅烷	盐酸	甲醇
实施例 5	四乙氧基硅烷	乙酸	IPA
实施例 6	一甲基三乙氧基硅烷	硝酸	乙醇

IPA: 异丙醇

表 7

	Si 化合物的比例 (wt%, 以 SiO <sub>2</sub> 计)	摩尔比率		粘度 (cp)	PH
		催化剂/ Si 化合物	水/ Si 化合物		
实施例 4	5	0.001	3	1.4	3.2
实施例 5	1	2	2	1.3	4.1
实施例 6	10	0.005	10	1.7	2.2

表 8

	提拉速率 (cm/min)	热处理
实施例 4	7	150℃ x 20 分钟
实施例 5	5	200℃ x 10 分钟
实施例 6	10	100℃ x 20 分钟

表 9

	氧化膜厚度 (μm)	氧化膜中 C 含量 (ppm)	Nd <sub>3d</sub> 的化学移位 (ev)
实施例 4	0.5	320	1.3
实施例 5	0.08	95	1.1
实施例 6	2	450	1.2

在与实施例 1 至 3 相同的条件下, 对含有由此形成的 Si 氧化膜的磁体进行抗腐蚀加速试验。其结果如表 10 所示。在含有由此形成的 Si 氧化膜的磁体中, 氧化膜本身致密并且没有小孔。在氧化膜和该磁体的整个表面之间具有一种含有 Nd 原子的界面层, 该 Nd 原子通过氧原子与形成 Si 氧化膜的 Si 原子化学键合, 因此, 氧化膜附着到磁体的表面的附着力较好, 在试验之后, 氧化膜没有脱落。因此, 如表 10 所示, 即使在上述恶劣的条件下, 磁特性和外观性能两者几乎都没有下降, 足够达到所要求的抗腐蚀性能。

表 10

	抗腐蚀试验之前			抗腐蚀试验之后			试验后 的外观
	Br (T)	HcJ (kA/m)	(BH) max (KJ/m <sup>3</sup> )	Br (T)	HcJ (kA/m)	(BH) max (KJ/m <sup>3</sup> )	
实施例 4	1. 14	1314	242	1. 13	1306	237	不变
实施例 5	1. 14	1322	243	1. 11	1290	234	不变
实施例 6	1. 13	1322	242	1. 12	1314	238	不变
对比例 3	1. 14	1314	242	1. 09	1266	226	局部锈 蚀
对比例 4	1. 13	1322	242	1. 08	1258	225	局部锈 蚀

对比例 = 对比实施例

## 对比实施例 3

以喷涂的方法将四乙氧基硅烷涂敷到磁体试验件上, 该磁体试验件的表面已通过喷丸处理和利用溶剂进行去油脂进行清洗过, 然后在 150℃ 加热 20 分钟, 由此在磁体试验件的表面上形成具有厚度为 0.5 μm 的 Si 氧化膜。通过电子显微镜观测 (放大倍率为 × 1, 000) 所形成的 Si 氧化膜的表面, 结果发现具有大量的直径为几个 μm 的小孔。

在与实施例 1 至 3 相同的条件下, 对含有由此形成的 Si 氧化膜的磁体进行抗腐蚀加速试验。其结果如表 10 所示。结果, 可以看到含有 Si 氧化膜的磁体在磁特性和外观方面并不满足所要求的抗腐蚀性。

## 对比实施例 4

以喷涂的方法将胶体溶液涂敷到具有经过喷丸清理和利用溶剂进行去油清洗的表面的磁体试验件上, 该胶体溶液包括 30 wt% 的 SiO<sub>2</sub>、35 wt% 的纯水和 35 wt% 的异丙醇, 然后在 160℃ 加热 20 分钟, 由此在磁体试验件的表面上形成具有厚度为 0.5 μm 的 Si 氧化膜。通过电子显微镜观测 (放大倍率为 × 1, 000) 所形成的 Si 氧化膜的表面, 结果发现具有大量的直径为几个 μm 的小孔。

在与实施例 1 至 3 相同的条件下, 对含有由此形成的 Si 氧化膜的磁体进行抗腐蚀加速试验。其结果如表 10 所示。结果, 可以看到含有 Si 氧化膜的磁体在磁特性和外观方面并不满足所要求的抗腐蚀性能。

## 实施例 7 和 8

在表 12 所示的组分、粘度和 PH 值的条件下，用表 11 所示的 Ti 化合物、催化剂、稳定剂、有机溶剂和水制备溶胶溶液。以表 13 所示的拉晶速率通过浸涂方法将该溶胶溶液涂敷到磁体试验件上，该磁体试验件的表面已进行喷丸处理和利用溶剂进行去油清洗。然后，按照如表 13 所示的条件对磁体试验件进行热处理以在磁体试验件的表面上形成 Ti 氧化膜。

表 14 所示为已形成的 Ti 氧化膜的厚度 ( $\text{TiO}_x$  氧化膜，其中  $0 < x \leq 2$ ) 和在该氧化膜中 C 的含量。Nd 原子向高能量侧的 3d 轨道函数的化学移位 (由 XPS 确定) 如表 14 所示，对实施例 8 中形成的含有 Ti 氧化膜的磁体的 XPS 测量结果如附图 4 所示。该 XPS 测量是在与实施例 1 到 3 中相同的方式下进行的。

通过利用 X-射线衍射方法分析所形成的 Ti 氧化膜的结构，结果该氧化膜为非晶体的。利用电子显微镜观测 (放大倍率为  $\times 1,000$ ) Ti 氧化膜的表面，结果发现该氧化膜致密并且没有小孔。

表 11

	Ti 化合物	催化剂	稳定剂	有机溶剂
实施例 7	异丙醇钛	硝酸	不加入	乙醇
实施例 8	丁醇钛	乙酸	乙酰丙酮	乙醇+IPA

IPA: 异丙醇

表 12

	Ti 化合物的比例 (wt%, 以 $\text{TiO}_2$ 计)	摩尔比率			粘度 (cp)	PH
		催化剂/ Ti 化合物	稳定剂/ Ti 化合物	水/ Ti 化合物		
实施例 7	3	0.002	0	1	2.2	2.1
实施例 8	5	0.005	1.5	3	1.7	2.6

表 13

	提拉速率 (cm/min)	热处理
实施例 7	3	240℃ x 20 分钟
实施例 8	5	200℃ x 30 分钟

表 14

	氧化膜厚度 ( $\mu\text{m}$ )	氧化膜中 C 含量 (ppm)	Nd <sub>3d</sub> 的化学移位 (ev)
实施例 7	0.4	230	1.2
实施例 8	0.7	390	1.0

在与实施例 1 至 3 相同的条件下, 对含有由此形成的 Ti 氧化膜的磁体进行抗腐蚀加速试验。其结果如表 15 所示。在含有由此形成的 Ti 氧化膜的磁体中, 氧化膜本身致密并且没有小孔。在氧化膜和磁体的整个表面之间形成了一个含有 Nd 原子的界面层, 该 Nd 原子通过氧原子与形成 Ti 氧化膜的 Ti 原子化学键合, 因此, 氧化膜附着到磁体的表面的附着力较好, 在试验之后, 氧化膜没有脱落。因此, 如表 15 所示, 即使在上述恶劣的条件下磁特性和外观性能两者几乎都没有下降, 足够达到所要求的抗腐蚀性能。

表 15

	抗腐蚀试验之前			抗腐蚀试验之后			试验后的 外观
	Br (T)	HcJ (kA/m)	(BH) max (KJ/m <sup>3</sup> )	Br (T)	HcJ (kA/m)	(BH) max (KJ/m <sup>3</sup> )	
实施例 7	1.15	1322	244	1.13	1306	237	不变
实施例 8	1.14	1314	242	1.11	1290	234	不变
对比例 5	1.15	1306	242	1.07	1250	225	局部锈蚀

对比例 = 对比实施例

#### 对比实施例 5

通过喷丸处理和使用溶剂进行去油脂来对磁体试验件的表面进行清洗, 然后, 将磁体试验件浸没在己烷的二异丙氧基-二硬脂酸钛溶液 (5 wt%) 中, 并将所得到的磁体试验件在氮气环境中在 60℃ 下干燥 30 分钟, 由此在磁体试验件的表面形成厚度为 0.5  $\mu\text{m}$  的 Ti 氧化膜。通过电子显微镜观测 (放大倍率为  $\times 1,000$ ) 所形成的 Ti 氧化膜的表面, 结果发现具有大量的直径为几个  $\mu\text{m}$  的小孔。

在与实施例 1 至 3 相同的条件下, 对含有由此形成的 Ti 氧化膜的磁体进行抗腐蚀加速试验。其结果如表 15 所示。结果, 可以看到含有 Ti 氧化膜的磁体在磁特性和外观特性方面并不满足所要求的抗腐蚀性。

### 实施例 9

在表 17 所示的组分、粘度和 PH 值的条件下, 用表 16 所示的 Si 化合物、Zr 化合物、催化剂、稳定剂、有机溶剂和水制备溶胶溶液。按照表 18 所示的提拉速率通过浸涂方法将该溶胶溶液涂敷到磁体试验件上, 该磁体试验件的表面已进行喷丸处理清理和利用溶剂进行去油清洗。然后, 按照如表 18 所示的条件对磁体试验件进行热处理, 以在磁体试验件的表面上形成 Si-Zr 复合氧化膜。

表 19 所示为已形成的 Si-Zr 复合氧化膜的厚度 ( $\text{SiO}_x \cdot \text{ZrO}_y$  氧化膜, 其中  $0 < x \leq 2$  和  $0 < y \leq 2$ ) 和在该氧化膜中 C 的含量。Nd 原子向高能量侧的 3d 轨道函数的化学移位 (由 XPS 确定) 如表 19 所示, 与在实施例 1 到 3 中相同的方式下, 进行 XPS 测量。

通过利用 X-射线衍射方法分析所形成的 Si-Zr 复合氧化膜的结构, 结果该氧化膜为非晶体的。通过利用电子显微镜观测 (放大倍率为  $\times 1,000$ ) Si-Zr 复合氧化膜的表面, 结果发现该氧化膜致密并且没有小孔。

表 16

	金属化合物	催化剂	稳定剂	有机溶剂
实施例 9	四乙氧基硅烷 和丁醇锆	乙酸	乙酰乙酸乙酯	乙醇+IPA

IPA: 异丙醇

表 17

	金属化合物的 比例 (wt%, 以 $\text{SiO}_2 + \text{ZrO}_2$ 计)	摩尔比率				粘度 (cp)	PH
		Si/Si+Zr	催化剂/M	稳定剂/M	水/M		
实施例 9	5	0.34	2	1	1	1.9	3.9

M: 金属化合物 (Si 化合物+Zr 化合物)

表 18

	提拉速率 (cm/min)	热处理
实施例 9	5	240°C x 20 分钟



表 19

	氧化膜厚度 ( $\mu\text{m}$ )	氧化膜中 C 含量 (ppm)	Nd <sub>3d</sub> 的化学移位 (ev)
实施例 9	0.7	350	0.9

在与实施例 1 至 3 相同的条件下, 对含有由此形成的 Si-Zr 复合氧化膜的磁体进行抗腐蚀加速试验。其结果如表 20 所示。在含有由此形成的 Si-Zr 复合氧化膜的磁体中, 氧化膜本身致密并且没有小孔。在氧化膜和该磁体的整个表面之间形成了一个含有 Nd 原子的界面层, 该 Nd 原子通过氧原子与形成 Si-Zr 复合氧化膜的 Si 原子化学键合, 因此, 氧化膜附着到磁体的表面的附着力较好, 在试验之后, 氧化膜没有脱落。因此, 如表 20 所示, 即使在上述恶劣的条件下, 磁特性和外观性能几乎都没有下降, 完全达到所要求的抗腐蚀性能。

表 20

	抗腐蚀试验之前			抗腐蚀试验之后			试验后的 外观
	Br (T)	HcJ (kA/m)	(BH) max (KJ/m <sup>3</sup> )	Br (T)	HcJ (kA/m)	(BH) max (KJ/m <sup>3</sup> )	
实施例 9	1.14	1314	242	1.12	1306	234	不变

### 实施例 10

在表 22 所示的组分、粘度和 PH 值的条件下, 用表 21 所示的 Zr 化合物、催化剂、稳定剂、有机溶剂和水制备溶胶溶液。按照表 23 所示的提拉速率通过浸涂方法将该溶胶溶液涂敷到磁体试验件上, 该磁体试验件的表面已进行喷丸处理和使用溶剂进行去油清洗。然后, 按照如表 23 所示的条件对磁体试验件进行热处理, 以在磁体试验件的表面上形成 Zr 氧化膜。

表 24 所示为已形成的 Zr 氧化膜的厚度 (ZrO<sub>x</sub> 氧化膜, 其中  $0 < x \leq 2$ ) 和在该氧化膜中 C 的含量。

利用 X-射线衍射方法分析所形成的 Zr 氧化膜的结构, 结果该氧化膜为非晶体的。利用电子显微镜观测 (放大倍率为  $\times 1,000$ ) Zr 氧化膜的表面, 结果发现该氧化膜致密并且没有小孔。

表 21

	Zr 化合物	催化剂	稳定剂	有机溶剂
实施例 10	异丙醇锆	乙酸	乙酰乙酸乙酯	乙醇

表 22

	Zr 化合物的比例 (wt%, 以 $ZrO_2$ 计)	摩尔比率			粘度 (cp)	PH
		催化剂 / Zr 化合物	稳定剂 / Zr 化合物	水 / Zr 化合物		
实施例 10	5	2	1.5	2	1.8	4.0

表 23

	提拉速率 (cm/min)	热处理	备注
实施例 10	5	240℃ x 10 分钟	(提拉 → 热处理) × 5

表 24

	氧化膜厚度 (μm)	氧化膜中 C 含量 (ppm)
实施例 10	0.8	380

在温度为 65℃ 的条件下, 将含有由此形成的 Zr 氧化膜的磁体试验件浸没在 1mol/l 的 NaOH 水溶液中 2 小时, 然后用水清洗并干燥。此后, 在与实施例 1 至 3 相同的条件下, 对磁体进行抗腐蚀加速试验。其结果如表 25 所示。从表 25 中可以明显看出, 在含有由此形成的 Zr 氧化膜的磁体中, 氧化膜本身致密并且没有小孔。氧化膜附着到磁体的表面的附着力较好, 在试验之后, 氧化膜没有脱落。因此, 即使将磁体浸没在碱溶液中, 并经过恶劣的条件, 含有所形成的 Zr 氧化膜的磁体的磁特性和外观性能几乎都没有下降, 完全具有所要求的抗腐蚀性能和抗碱性能。

表 25

	抗腐蚀试验之前			抗腐蚀试验之后			试验后 的外观
	Br (T)	HCJ (kA/m)	(BH) max (KJ/m <sup>3</sup> )	Br (T)	HCJ (kA/m)	(BH) max (KJ/m <sup>3</sup> )	
实施例 10	1. 15	1305	243	1. 13	1297	236	不变

图1

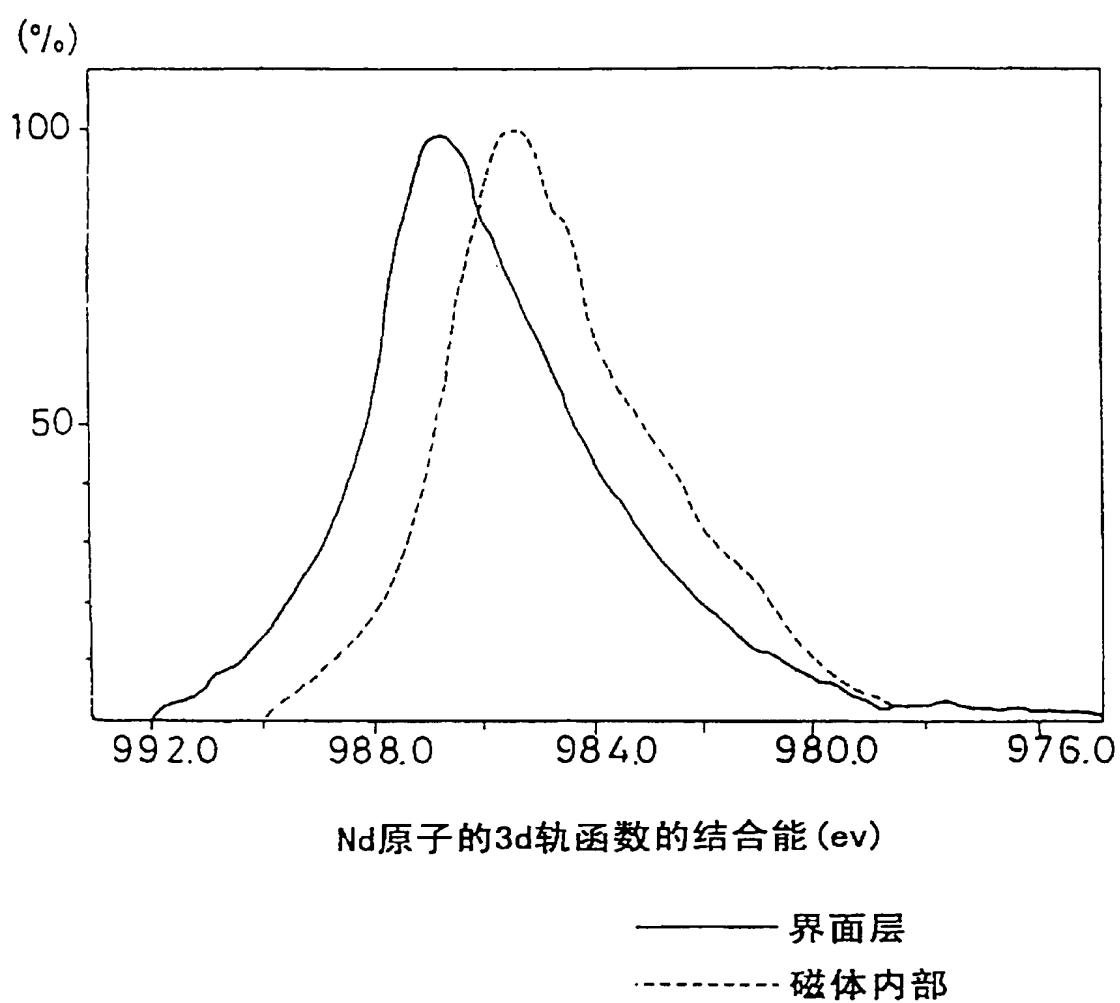


图2

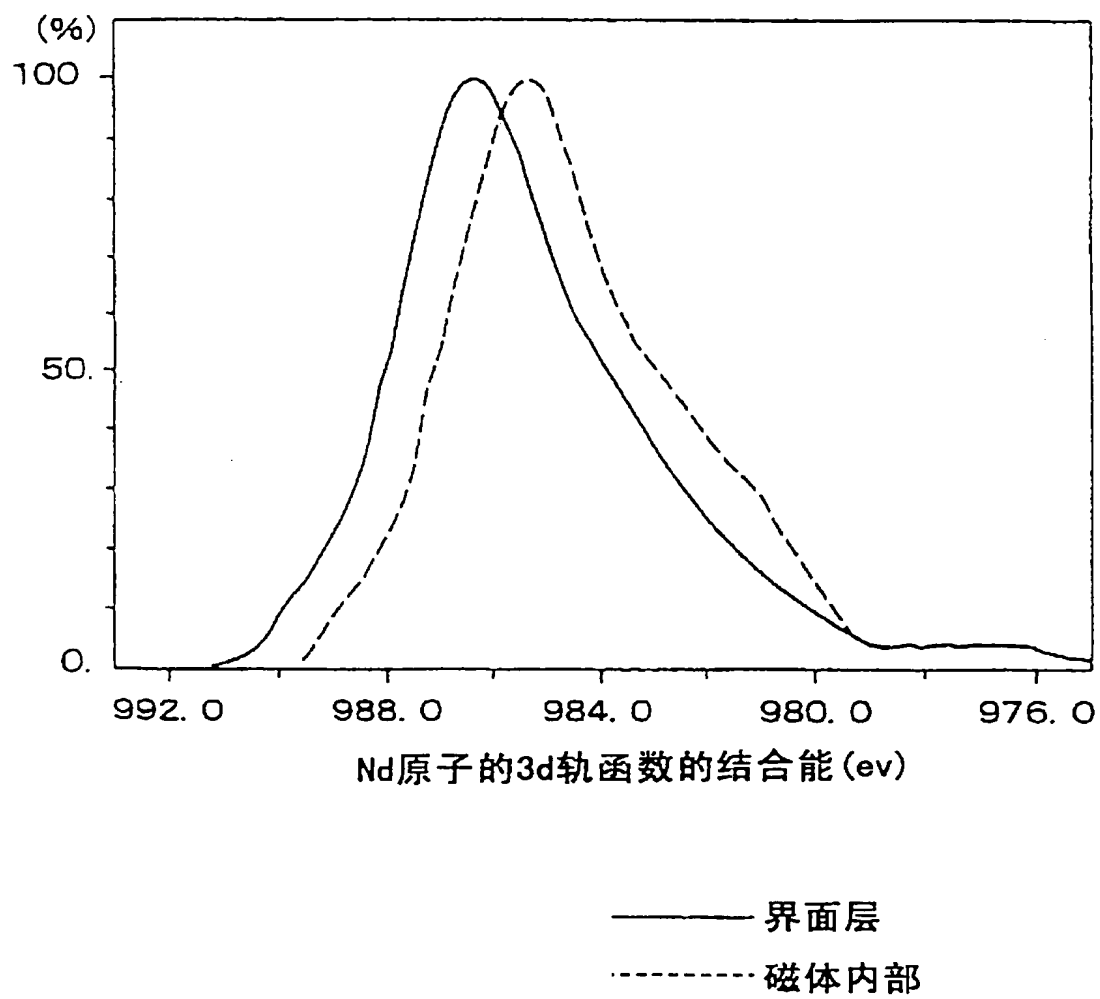


图3

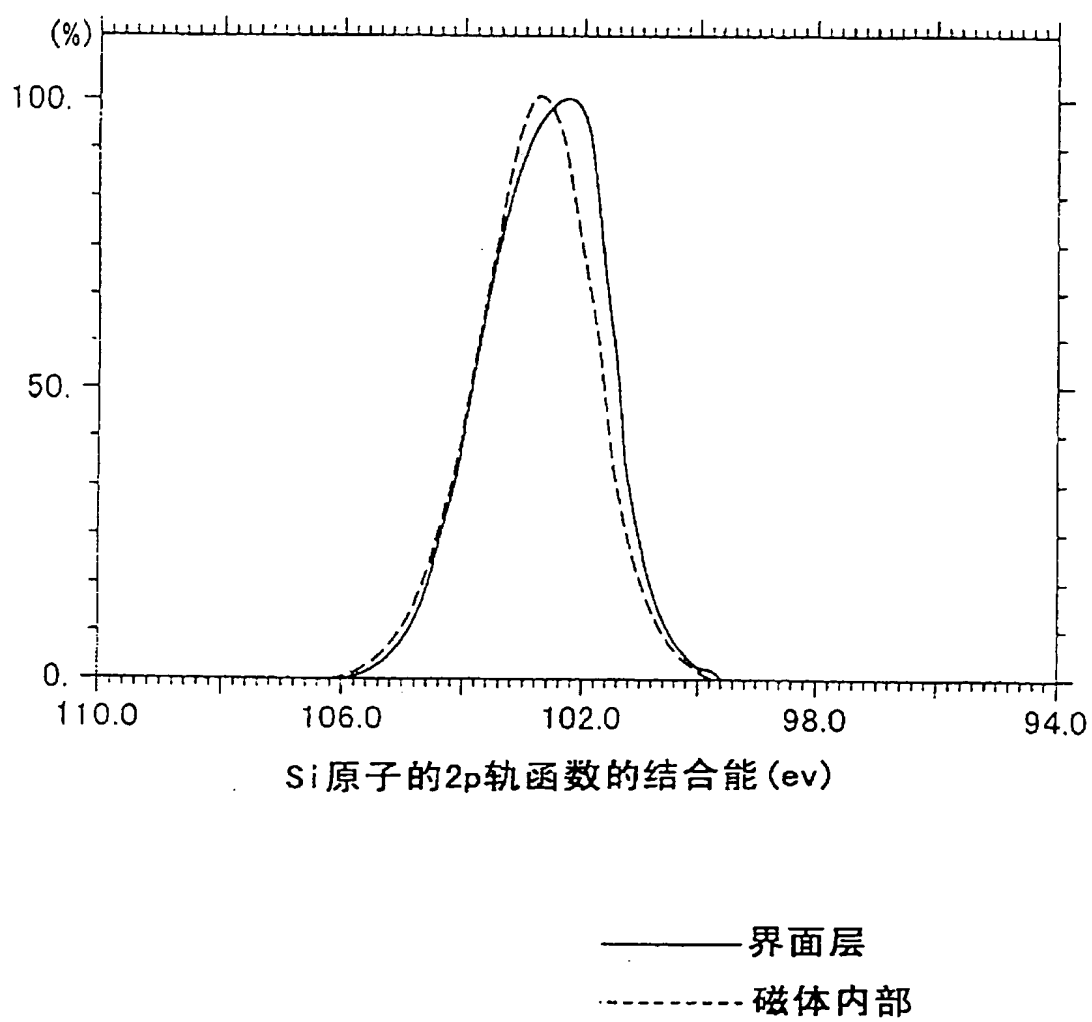


图4

